

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 15

File: JPAB

Oct 27, 1992

PUB-NO: JP404304376A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04304376 A

TITLE: FORMATION OF HARD CARBON FILM

PUBN-DATE: October 27, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OKADA, SHIGENOBU

SUZUKI, JUNICHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIMADZU CORP

APPL-NO: JP03093708

APPL-DATE: March 29, 1991

INT-CL (IPC): C23C 16/26; B01J 19/08; C01B 31/02; C23C 16/02; H01L 21/205

## ABSTRACT:

PURPOSE: To form a hard carbon film high in adhesion to a substrate.

CONSTITUTION: A hard carbon film is formed on a substrate 7 by ECR plasma CVD according to the method of this invention. Namely, argon gas is introduced into a reaction chamber 5 to produce plasma, the substrate 7 is sputtered, and a hard carbon film is formed on the sputtered substrate 7.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&amp;Japio

**WEST**

Generate Collection

Print

L1: Entry 10 of 15

File: DWPI

Oct 27, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-405009

DERWENT-WEEK: 199605

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Forming hard protective carbon@ film for e.g. optical devices - in which plasma is generated by introducing argon gas to sputter the substrate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SHIMADZU CORP

SHMA

PRIORITY-DATA: 1991JP-0093708 (March 29, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 04304376 A</u>	October 27, 1992		004	C23C016/02
JP 95122137 B2	December 25, 1995		004	C23C016/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04304376A	March 29, 1991	1991JP-0093708	
JP 95122137B2	March 29, 1991	1991JP-0093708	
JP 95122137B2		JP 4304376	Based on

INT-CL (IPC): B01J 19/08; C01B 31/02; C23C 16/02; C23C 16/26; C23C 16/50; H01L 21/205

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04304376A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises: generating plasma in the plasma chamber by introducing microwave to induce electron cyclotron resonance; applying hf voltage on the substrate in the reaction chamber to form the hard carbon film on the substrate by irradiating the ion of the plasma. The plasma is generated by introducing Ar gas to sputter the substrate; and the hard carbon film is formed on the sputtered substrate.

(USE/ADVANTAGE - Useful for forming surface protecting film on optical devices, magnetic discs, and most suitable for the use of ECR (Electric Cyclotron Resonance) plasma CVD process.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: FORMING HARD PROTECT CARBON@ FILM OPTICAL DEVICE PLASMA GENERATE  
INTRODUCING ARGON GAS SPUTTER SUBSTRATE

DERWENT-CLASS: E36 L03 M13 T03 U11

CPI-CODES: E31-N03; L03-B05K1; L03-G04B; L03-J; M13-E02; M13-E05;

EPI-CODES: T03-A02B5; T03-A02E1; U11-C01B; U11-C01J4;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-304376

(43) 公開日 平成4年(1992)10月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
B 0 1 J 19/08		F 6345-4G		
C 0 1 B 31/02	1 0 1 A	7003-4G		
C 2 3 C 16/02		7325-4K		
H 0 1 L 21/205		7739-4M		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-93708

(22) 出願日 平成3年(1991)3月29日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 岡田 繁信

京都市右京区西院追分町25番地 株式会社

島津製作所五条工場内

(72) 発明者 鈴木 準一

京都市右京区西院追分町25番地 株式会社

島津製作所五条工場内

(74) 代理人 弁理士 小野 由己男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 硬質カーボン膜形成方法

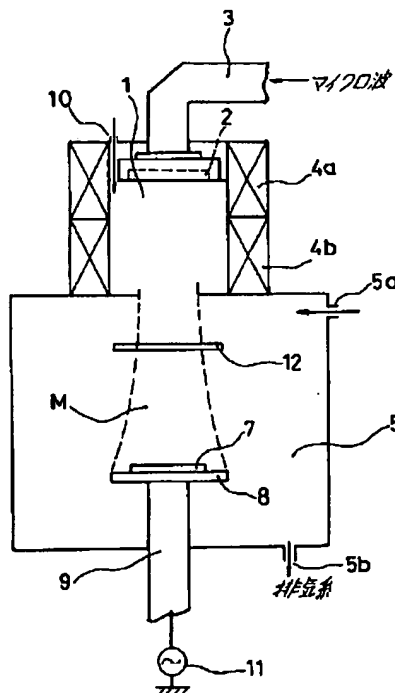
(57) 【要約】

【目的】 基板との密着度が高い硬質カーボン膜を形成するための方法を提供する。

【構成】 本発明に係る硬質カーボン膜形成方法は、E C R プラズマ C V D 法によって基板7上に硬質カーボン膜を形成するようにした方法であって、以下の工程を含んでいる。

◎ 反応室5内にアルゴンガスを導入してプラズマを発生させ、基板7をスパッタリングする工程。

◎ スパッタリングされた基板7上に硬質カーボン膜を形成する工程。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プラズマ室内部にマイクロ波を導入して電子サイクロトロン共鳴によるプラズマを発生させるとともに、反応室内に配置された基板に所定の高周波電圧を印加し、前記プラズマ中のイオンを前記基板に照射して基板上に硬質カーボン膜を形成するようにした硬質カーボン膜形成方法であって、前記反応室内にアルゴンガスを導入してプラズマを発生させ、前記基板をスパッタリングする工程と、前記スパッタリングされた基板上に硬質カーボン膜を形成する工程とを含む硬質カーボン膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、たとえば磁気ディスク、磁気ヘッド、及び光学部品等の保護膜として用いられる硬質カーボン膜を形成する方法に関し、特に、ECR (Electron Cyclotron Resonance: 電子サイクロトロン共鳴) プラズマCVD法により硬質カーボン膜を形成する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、DLC (Diamond Like Carbon) 膜は、硬度、絶縁性、熱伝導性、光透過性、及び化学的安定性等の点においてダイヤモンドに似た優れた性質を有していることから、最近注目を集めている。このDLC膜の製造には、イオンビーム法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、及びプラズマCVD法等の各種方法が用いられている。

【0003】一方、最近、プラズマCVD法の一つとして、低温で高品質の膜形成が可能なECRプラズマCVD法が開発され、すでに実用に供されている。このECRプラズマCVD法では、電子サイクロトロン共鳴を励起することにより、低ガス圧下において高密度のプラズマを発生させる。このプラズマ流をECRイオン源による発散磁界で引き出し、基板等の試料に照射して成膜を行っている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述したような製造方法を用いて基板上にDLC膜を形成した場合、DLC膜には、 $10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup> 程度の高い圧縮応力が残留している。このため、DLC膜と基板、特に金属製基板との密着性が悪く、DLC膜の生成中に剥離やクラック等が生じるという問題がある。

【0005】本発明の目的は、基板との密着度が高い硬質カーボン膜を形成するための方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る硬質カーボン膜形成方法は、プラズマ室内部にマイクロ波を導入して電子サイクロトロン共鳴によるプラズマを発生させるとともに、反応室内に配置された基板に所定の高周波電

2

圧を印加し、前記プラズマ中のイオンを前記基板に照射して基板上に硬質カーボン膜を形成するようにした方法であって、以下の工程を含んでいる。

◎ 反応室内にアルゴンガスを導入してプラズマを発生させ、基板をスパッタリングする工程。

◎ スパッタリングされた基板上に硬質カーボン膜を形成する工程。

## 【0007】

【作用】本発明に係る硬質カーボン膜形成方法では、まず、反応室内にアルゴンガスが導入されプラズマにより基板がスパッタリングされる。これにより、基板表面はクリーニングされ、また基板表面が荒らされて接着面積が増大する。次に、このスパッタリングされた基板上に硬質カーボン膜が形成される。このときすでに、基板はクリーニングが行われるとともに接着面積が増大しているため、硬質カーボン膜と基板との密着性は良好である。このため、剥離やクラック等の発生のおそれがない硬質カーボン膜が形成される。

## 【0008】

20 【実施例】まず本発明の一実施例が適用されるECRプラズマCVD装置について説明する。図1は、ECRプラズマCVD装置の断面構成図である。

【0009】図において、プラズマ室1は、導入されるマイクロ波（周波数2.45GHz）に対して空洞共振器となるように構成されており、たとえば直径20cm、高さ20cmの円筒形状の室である。プラズマ室1には、石英等で構成されたマイクロ波導入窓2を介してマイクロ波を導入するための矩形断面の導波管3が接続されている。プラズマ室1の上部には、アルゴンガス導入口10が形成されている。また、プラズマ室1の周囲には、プラズマ発生用の磁気回路としての電磁コイル4a、4bが配設されている。電磁コイル4a、4bによる磁界の強度は、マイクロ波による電子サイクロトロン共鳴の条件がプラズマ室1の内部で成立するように決定される。この電磁コイル4a、4bによって、下方に向けて発散する発散磁界が形成される。

【0010】プラズマ室1の下方には、反応室5が設けられている。反応室5の下部には、プラズマ室1から引き出されたプラズマ流Mが照射される基板7が基板ホルダ8に保持されている。基板ホルダ8は支軸9に取り付けられている。また、基板ホルダ8には、支軸9を介して高周波電源（たとえば周波数13.56MHz）11が接続されており、これにより基板7に対して所定の高周波電圧が印加されるようになっている。また、高周波電源11は印加する電源電圧を変えることができるようになっている。

【0011】また、基板ホルダ8の上方には、開閉自在なシャッタ12が設けられているこのシャッタ12の開度により、プラズマ流Mの基板7への照射を調節し得るようになっている。また、反応室5の上部側面には炭化

3

水素ガス導入口5aが形成されている。反応室5の下部には、排気口5bが形成されており、この排気口5bは図示しない排気系に接続されている。

【0012】次に、本装置の作動を説明しつつ、硬質カーボン膜形成方法について説明する。まず、成膜すべき基板7を基板ホルダ8に保持させる。次に、図示しない排気系によりプラズマ室1及び反応室5を真空状態にし、内部のガス圧を $5 \times 10^{-6}$  Torr以下にする。そして、アルゴンガス導入口10からプラズマ室1内にアルゴンガスを導入する。そして、プラズマ室1の周囲に設けられた電磁コイル4a、4bに通電してプラズマ室1内の磁束密度が875 Gaussになるようにする。このとき、基板7には高周波電圧を印加しない。この状態から導波管3を介して周波数2.45 GHzのマイクロ波をプラズマ室1に導入し、プラズマ室1内にプラズマを発生させる。

【0013】次に、高周波電源11から基板7に対し高周波(13.56 MHz)を印加する。そして、シャッタ12を開状態として、プラズマ流を基板7に照射させて、基板7のスパッタリングを行う。このときの基板7のバイアス電圧は-200~-500 Vである。アルゴンガスイオンによりスパッタリングされた基板7は、表面のクリーニングが行われるとともに、基板表面が荒らされた状態となり接着面積が増大する。

【0014】このようにして、基板7のクリーニング及び接着面積の増大のためのスパッタリングに用いられる反応ガスにはアルゴンガスが使用されるが、他の反応ガス、たとえば水素ガスでは、基板内に水素が入り込み、ダイヤモンド状カーボン膜が剥離したりする。

【0015】基板7のスパッタリング終了後には、排気系により排気口5bからアルゴンガスを排出し、再びプラズマ室1及び反応室5を高真空状態( $5 \times 10^{-6}$  Torr以下)にする。そして、炭化水素ガス導入口5aから反応室5内に炭化水素系のガス、たとえば $\text{CH}_4$ ガスを導入する。

【0016】次に、プラズマ室1の周囲に設けられた電磁コイル4a、4bに通電してプラズマ室1内の磁束密度が875 Gaussになるようにする。また、このとき、基板7には高周波電圧を印加しない。この状態から導波管3を介して周波数2.45 GHzのマイクロ波をプラズマ室1に導入し、プラズマ室内にプラズマを発生させる。

【0017】このような条件により、プラズマ室1内において、875 Gaussの磁場により回転する電子の周波数と、マイクロ波の周波数2.45 GHzとが一致し、電子サイクロトロン共鳴を起こす。これにより、電子はマイクロ波から効率良くエネルギーを吸収し加速される。加速された電子はガス分子と衝突してガス分子をイ

4

オン化させることにより、低圧ガスにて高密度のプラズマが発生する。プラズマ室1内に発生したプラズマは、電磁コイル4a、4bによって形成された発散磁界の磁力線に沿って引き出される。

【0018】次に、高周波電源11から基板7に対し高周波(13.56 MHz)を印加する。そして、シャッタ12を開く。すると、プラズマ室1から引き出されたプラズマ流が基板7上に照射され、基板7上に硬質カーボン膜が形成される。このときの基板7のバイアス電圧は-200 V~-500 Vである。またこのときに基板7の表面はすでにクリーニングされており、また荒らされた状態で硬質カーボン膜との接着面積が増大しているため、基板7への硬質カーボン膜の密着性は向上する。

【0019】以上のように、本発明の一実施例においては、従来のECRプラズマCVD装置をそのまま用いて基板7への硬質カーボン膜の密着度を良くすることができる。

#### 【0020】実験例1

アルゴン(Ar)ガスを用い、バイアス電圧-500 VにてSiウエハ基板をクリーニングした。クリーニング時間は1分であった。次に排気後、炭化水素ガス(例えば $\text{CH}_4$ )を導入し、バイアス電圧-200 Vにてダイヤモンド状カーボン膜を成膜した。この場合、ダイヤモンド状カーボン膜に剥離が生じることはなかった。

#### 【0021】実験例2

水素( $\text{H}_2$ )ガスを用い、バイアス電圧-500 VにてSiウエハ基板をクリーニングした。クリーニング時間は4分であった。これは $\text{H}_2$ ガスでのエッチング速度がArガスでのエッチング速度の1/4のためである。(同じ深さまでエッチングした。)次に排気後、炭化水素ガス(例えば $\text{CH}_4$ )を導入し、バイアス電圧-200 Vにてダイヤモンド状カーボン膜を成膜した。この場合は、ダイヤモンド状カーボン膜には何度か剥離が生じた。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明に係る硬質カーボン膜形成方法では、硬質カーボン膜は、あらかじめアルゴンガスのプラズマによりスパッタリングされた基板上に形成されるので、基板との密着度が良好で剥離やクラックが生じない硬質カーボン膜を形成することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例が適用されるECRプラズマCVD装置の断面概略構成図。

#### 【符号の説明】

- 1 プラズマ室
- 5 反応室
- 7 基板

【図1】

